**Entrainemet DS : dosage indirect ou en retour**

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Données :**  | H | C | N | O | Al | S | Cl |
| Numéro atomique | 1 | 6 | 7 | 8 | 13 | 16 | 17 |
| Masse molaire atomique (g⋅mol-1) | 1,0 | 12 | 14 | 16 | 27 | 32 | 35.5 |

Constante d’Avogadro : *N*A= 6,0.1023 mol-1. ; Constante des gaz parfaits :R= 8,3 J.K-1.mol-1

Constante de Faraday : F= 96500 C.mol-1 ; Constante de Nernst à 298 K : 

Constante d’équilibre de la réaction d’autoprotolyse de l’eau à 25°C : Ke = 10-14

**Potentiels redox standards à pH = 0 et à 25°C :**

E°(CH3COOH/CH3-CH2-OH) = 0,037 ; E°(MnO4-/Mn2+)=1,51 V

E°(CO2/CH3CH2OH) = 0,27 V ; E°(O2/H2O) = 1,23 V

**PROBLEME 3 PSI MINES 2018**

*L’épuisement des ressources fossiles ainsi que l’augmentation de l’effet de serre impliquent de trouver des solutions économes en consommation de pétrole notamment dans le domaine des transports. Une voie consiste à mélanger l'essence à des biocarburants: le bioéthanol est ainsi présent à hauteur de 10% dans l'essence SP95-E10, et jusqu'à 85% dans le superethanol E85.*

*Les biocarburants de seconde génération sont issus de sources ligno-cellulosiques (bois, feuilles, pailles). Afin de fabriquer le biocarburant, la cellulose contenue dans ces végétaux est tout d’abord séparée de la lignine et de l’hémicellulose par cuisson acide puis par explosion à la vapeur. La cellulose, polymère de glucose, est ensuite transformée en glucose (sucre à six atomes carbone de formule brute C6H12O6(s)) par hydrolyse enzymatique. Le glucose est enfin transformé en éthanol lors d’une étape de fermentation utilisant des levures.*

1. Représenter la structure de Lewis de la molécule d’éthanol. Expliquer pourquoi l’eau et l’éthanol sont miscibles. Quelle est la conséquence sur les carburants à base de mélange d'essence et d'éthanol ? **(3 pts)**
2. Ecrire l’équation chimique (réaction (1)) de la synthèse de l’éthanol liquide à partir de la fermentation anaérobie d’une mole de glucose (C6H12O6(s)) ; seul du dioxyde de carbone est produit en même temps que l’éthanol. **(1 pt)**

*On souhaite doser l’éthanol contenu dans un flacon étiqueté « équivalent biocarburant ». Le protocole à suivre est le suivant.*

*1ère étape : Extraction de l’éthanol du mélange initial*

*Placer le biocarburant dans une ampoule à décanter, introduire 20 mL d’eau distillée, agiter et laisser décanter. Récupérer la phase aqueuse. Renouveler cette opération 2 fois. Mélanger les 3 phases aqueuses obtenues dans une fiole jaugée de 100 mL. Compléter jusqu’au trait de jauge avec de l’eau distillée ; on obtient ainsi la solution S1 de concentration molaire C1 en éthanol. Cette solution contient a priori tout l’éthanol provenant du biocarburant.*

*2ème étape : Préparation de la solution à titrer*

*La solution S1 étant trop concentrée, il est nécessaire de réaliser une dilution. On veut obtenir 50 mL de solution S2 de concentration C2 = C1/10.*

*3ème étape : Oxydation de l’éthanol*

*Dans un erlenmeyer, introduire : précisément V3 = 100 mL de solution de permanganate de potassium de concentration C3 = 1,0.10–2 mol.L–1, un volume V2 = 2,00 mL de S2 prélevé à la pipette jaugée, environ 2 mL d'acide sulfurique concentré manipulé avec précaution. Boucher l'erlenmeyer puis le fixer dans un cristallisoir rempli d’eau chaude et laisser pendant 20 à 30 minutes.*

*4ème étape : Dosage de l'excès d'ions MnO4-dans la solution*

*Doser le contenu de l'erlenmeyer par une solution contenant des ions Fe2+ de concentrationC4 = 2.10–1 mol.L–1. Noter le volume VE versé à l’équivalence. Le titrage doit être réalisé suffisamment lentement sur la fin pour dissoudre le précipité brun de MnO2 qui se forme pendant la réaction.*

1. Décrire un protocole pour l'étape de dilution en précisant la verrerie et le matériel utilisé. **(1 pt)**
2. Ecrire l’équation de la réaction qui a lieu entre l'éthanol et MnO4- en milieu acide. **(1 pt)**
3. Ecrire l’équation de la réaction de dosage entre Fe2+ et MnO4- en milieu acide. **(1 pt)**
4. Pourquoi ne dose-t-on pas directement l'éthanol par MnO4- ? **(1 pt)**
5. Sachant que VE = 10,0 mL, calculer la quantité d’éthanol n2 contenue dans la solution S2. En déduire la concentration C1 en éthanol de la solution S1. **(2 pts)**

*Moins toxique que le méthanol, le bioéthanol peut être utilisé dans des piles à combustible selon le schéma ci-après :*

1. Sachant que l'équation bilan est la même que celle de la combustion de l'éthanol dans l'air, reproduire et compléter le schéma de la pile en renseignant les espèces chimiques manquantes et en précisant le sens des ions dans l'électrolyte et des électrons dans le circuit extérieur. **(2 pts)**
2. Commenter succinctement les avantages et inconvénients pratiques de cette pile. **(2 pts)**
3. Ecrire les demi-équations à chaque électrode. **(2 pts)**
4. Calculer la tension à vide standard de la pile. **(1 pt)**

**

**Correction CORRIGE PROBLEME 3- PSI MINES 2018**

1. **Schéma de Lewis de l’éthanol de formule brute C2H6O**

Raisons de la miscibilité de l’eau et de l’éthanol :

Tout d’abord, l’eau et l’éthanol sont constituées de molécules **polaires** :

-Dans l’échelle de Pauling, **l’électronégativité de l’atome d’oxygène** est supérieure à celle de l’atome d’hydrogène ( c(O) = 3,44 ; c(H) = 2,20 ) ce qui polarise fortement la liaison Oxygène-Hydrogène. La théorie VSEPR prévoit une figure de répulsion tétraèdrique pour l’atome d’oxygène central de type AX2E2 et une **géométrie coudée** pour les deux liaisons covalentes polarisées liées à l’oxygène. La molécule possède de ce fait un **moment dipolaire permanent**.

- Les moments dipolaires permanents des molécules polaires génèrent des interactions électrostatiques stabilisantes ( **Interactions de Van der Waals de type Keesom**)

Ensuite l’hydrogène du groupement hydroxyle -OH possède une charge partielle électropositive notable et va engager des **liaisons hydrogènes** ( 25 kJ.mol-1) très stabilisantes avec les doublets non liants de l’oxygène (Voir schéma).

Par conséquent, les nombreuses interactions intermoléculaires entre les deux molécules d’eau et d’alcool créent une **forte cohésion, responsable de la miscibilité des deux espèces**.

**Conséquences sur le Biocarburant**: Essence-Ethanol

L’essence (octane) est un **hydrocarbure**. Ses liaisons Carbone-Hydrogène ne sont pas polarisées car l’électronégativité des atomes est proche ( c(C) = 2,55 ; c(H) = 2,20 ) : cette molécule est **APOLAIRE**. Elle est le siège d’interactions entre **dipôles instantanés** ( Interactions de Van der Waals de type **London**)

L’éthanol possède une chaîne hydrocarbonée à deux carbones qui pourra interagir avec l’essence par des interactions de type London. Il est un peu soluble dans l’essence. Les bio-carburants à base d’essence en contiennent 5 à 10 % en volume.

L’inconvénient majeur est que l’eau présente dans l’environnement va se dissoudre dans l’éthanol et dans ce bio-carburant en interagissant avec l’éthanol. Ceci augmente considérablement le risque de corrosion des moteurs des véhicules par l’eau et leur durée de vie sur le long terme. Le carburant peut aussi former deux phases s’il absorbe trop d’eau. L’eau et l’éthanol s’accumulant au fond du réservoir du véhicule ce qui altère son bon fonctionnement.

**2- Réaction (1) : C6H12O6(s) → 2 CH3CH2OH(l) + 2 CO2(g)**

**3-** Les volumes de la solution mère et fille doivent être dans un rapport 10 et le volume de la solution fille vaut 50 mL. On en déduit le volume du prélèvement Vmère = Vfille /10 = 5 mL

* Verser un peu de solution S1 dans un bécher.
* Pipeter 5 mL de solution S1 à l’aide d’une **pipette jaugée** **de 5 mL.**
* Les verser dans une **fiole jaugée de 50 mL** préalablement remplie d’un peu d’eau.
* Compléter avec de **l’eau distillée** à l’aide d’une pissette d’eau jusqu’au **trait de jauge**.
* Agiter pour homogénéïser.

**4-** CH3CH2OH + H2O = CH3COOH + 4 H+ + 4 e- (\*5)

 MnO4- + 8 H+ + 5 e- = Mn2+ + 4 H2O  (\*4)

**Bilan : 5 CH3CH2OH(aq) + 4 MnO4- (aq)+ 12 H+ = 5 CH3COOH(aq) + 4 Mn2+ (aq)+ 11 H2O(l)**

 Réducteur 1 Oxydant 2 Oxydant 1 Réducteur 2

(1)

**5-** MnO4- + 8 H+ + 5 e- = Mn2+ + 4 H2O

 Fe2+ = Fe3+ + e- (\*5)

**Bilan : MnO4-(aq) + 5 Fe2+(aq) + 8 H+(aq)= Mn2+(aq) + 5 Fe3+(aq)+ 4 H2O (l)  (2)**

 Oxydant 1 Réducteur 2 Réducteur 1 Oxydant 2

**6-** On ne dose pas directement l’éthanol par MnO4- car la réaction est **très lente** ; c’est pourquoi le texte précise qu’il est nécessaire de chauffer, en plaçant "l’erlenmeyer dans un cristallisoir rempli d’eau chaude pendant 20 à 30 minutes". En effet, la température est un facteur cinétique. Augmenter la température permet d’accélérer une réaction lente.

**7-** **Dosage en retour ou indirect :**

Par conservation de la matière, le permanganate introduit a réagi sur l’éthanol ou sur les ions Fer II

=> n(MnO4-)total = n(MnO4-)(1) + n(MnO4-)(2) (1)

 et n(MnO4-)total = $C\_{3}V\_{3}$

A l’équivalence du dosage par le fer II, les réactifs sont introduits en proportions stoechiométriques de la réaction de dosage (2) n(MnO4-)(2) = n(Fe2+)/5

* n(MnO4-)(2) = C4VE / 5 .(2)

Les ions permanganate consommées en (1) ont disparu dans les proportions stoechiométriques définies par (1)

n(MnO4-)(1) / 4 = nE / 5

=>n(MnO4-)(1) = 4 nE / 5 (3)

nE représente la quantité d’alcool (éthanol) contenu dans le prélèvement de volume V2 mL de solution S2 ( S2 a un volume VS2 = 50 mL et une concentration C2).

En combinant les équations (1), (2), (3)

$$C\_{3}V\_{3}=\frac{4}{5} n\_{E}+\frac{1}{5} C\_{4}V\_{E} ⇒ n\_{E}=\frac{5}{4}\left(C\_{3}V\_{3}-\frac{1}{5} C\_{4}V\_{E}\right)$$

La concentration d’alcool dans le prélèvement de 2 mL était C2 = nE /V2$= \frac{C\_{3}V\_{3}-\frac{1}{5} C\_{4}V\_{E}}{V\_{2}}$

Et la solution S1 a été dilué 10 fois pour obtenir la solution S2 .

Sa concentration vaut $C\_{1}=10 C\_{2}=\frac{25}{2}\left(\frac{C\_{3}V\_{3}-\frac{1}{5} C\_{4}V\_{E}}{V\_{2}}\right) $ .

$$C1=\frac{25}{2}\left(\frac{10^{-3}-\frac{1}{5} 2.10^{-3}}{2.10^{-3}}\right)=\frac{15}{4}=3,8 mol.L^{-1}$$

nE représente la quantité d’alcool (éthanol) contenu dans le prélèvement de volume V2 mL

de solution S2

Dans la solution S2 de volume VS2 = 50 mL , il y en avait une quantité n2 , 25 fois plus élevée.

n2 = 25 nE = 25 C2V2 .

A.N : n2 = 25 x $\frac{5}{4}\left(C\_{3}V\_{3}-\frac{1}{5} C\_{4}V\_{E}\right)$

**n2 =** 25 x $\frac{5}{4}x\frac{3.10^{-3}}{5}$ = 75.10-3 / 4 = **1,9.10-2 mol d’éthanol** dans la solution S2

**9-** Bilan dans la pile : CH3CH2OH(l) + 3 O2(g) = 2 CO2(g) + 3 H2O(l)



Voir 10- pour les réactifs, produits et polarité des bornes

Les électrons circulent de la borne négative vers la borne positive à l’extérieur de la pile.

Les protons (**cations**) migrent vers la **cathode** pour respecter l’électroneutralité des solutions. En effet, ils sont produits à l’anode et consommés à la cathode.

**9-** Avantages de la pile

L’éthanol est :

- moins toxique que le méthanol et plus énergétique ;

- fabriqué en grande quantité par la biomasse, donc appartient aux énergies renouvelables ;

Rq : bien que la pile libère du CO2, le bilan carbone est très faible puisque utilisant du bioéthanol fabriqué par la biomasse lors de la photosynthèse ( qui consomme du CO2).

L’autre produit fabriqué est de l’eau ce qui n’est pas toxique pour l’environnement.

- facile d’utilisation, car il est liquide. La pile peut être rechargée en remplissant le réservoir et ne pose pas de problème de stockage sous pression comme le dihydrogène dans la pile à combustible.

- utilisé directement dans la pile après fabrication.

Inconvénients de la pile

Les réactions qui ont lieu dans cette pile nécessitent des catalyseurs très couteux, car à base de platine.